统计力学作业3

郑子诺，物理41

2025 年 3 月 7 日

3.5

我们有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} + \mu$$

根据$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n$我们知道

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}$$

因此

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T,V} - \mu = -T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,n}$$

4.2

根据

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i}}$$

我们有

$$\begin{aligned}
&\sum_j n_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \\
&= \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\sum_j n_j \frac{\partial G}{\partial n_j}\right) - \frac{\partial G}{\partial n_i} \\
&= 0
\end{aligned}$$

4.8

(1)由于过程绝热，根据能量守恒温度不变，我们有

$$p\left(\frac{n_1 RT}{p_1} + \frac{n_2 RT}{p_2}\right) = (n_1 + n_2)RT$$

因此

$$p=\frac{(n_1+n_2)p_1p_2}{n_1p_2+n_2p_1}$$

(2)由于是不同的气体，直接计算其最终态分压，得到熵。

$$p_1'=\frac{n_1p_1p_2}{n_1p_2+n_2p_1}$$

$$p_2'=\frac{n_2p_1p_2}{n_1p_2+n_2p_1}$$

$$\Delta S=n_1R\ln\frac{n_1p_2+n_2p_1}{n_1p_2}+n_2R\ln\frac{(n_1p_2+n_2p_1)}{n_2p_1}$$

(3)由于是同种气体，分别使其通过可逆过程达到最终态再叠加，得到

$$\Delta S=n_1R\ln\frac{n_1p_2+n_2p_1}{(n_1+n_2)p_2}+n_2R\ln\frac{(n_1p_2+n_2p_1)}{(n_1+n_2)p_1}$$

3.7

根据

$$L=T\Delta S_m=\Delta U_m+p\Delta V_m$$

以及克拉伯龙方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{T\Delta V_m}$$

我们有

$$\Delta U_m=L\left(1-\frac{p}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)$$

3.10

我们有

$$L=T\Delta S_m$$

对T求导，我们得到

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T}=T\left(\frac{\partial\Delta S_m}{\partial T}\right)_p+\frac{L}{T}+T\left(\frac{\partial\Delta S_m}{\partial p}\right)_T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

根据麦克斯韦关系和克拉伯龙方程

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{L}{T\Delta V_m}$$

以及

$$c_p = T\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p$$

我们有

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} = c_p^\beta - c_p^\alpha + \frac{L}{T} - T\left[\left(\frac{\partial V_m^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_m^\alpha}{\partial T}\right)_p\right]\frac{L}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

若β为气态，α为凝聚态，忽略凝聚态体积及其变化并带入理想气体方程得到

$$\frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}T} = c_p^\beta - c_p^\alpha$$

3.13

我们有

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

求导并使其等于0得到

$$\frac{RT}{(V_m - b)^2} = \frac{2a}{V_m^3}$$

代入原方程消去RT，容易得到

$$pV_m^3 = a(V_m - 2b)$$

图中区域I和区域III为亚稳态区域，区域II为不稳定态区域。